

Thành phần hóa học của phần trên mặt đất cây Bướm bạc Sài gòn *Mussaenda saigonensis*

Phan Nhật Minh^{1,2}, Nguyễn Tấn Phát^{1,2}, Trần Huy Khiêm^{1,2}, Bùi Trọng Đạt^{1,2}, Tân Văn Hậu³, Đặng Văn Sơn^{1,4}, Mai Đình Trí^{1,2,*}

¹Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

³Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Thành phố Hồ Chí Minh

⁴Viện Sinh học Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Liên hệ

Mai Đình Trí, Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Viện Công nghệ Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Email: maidinhtri@gmail.com

Lịch sử

- Ngày nhận: 01-4-2023
- Ngày chấp nhận: 09-10-2023
- Ngày đăng: 31-12-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i4.1276>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Chi Bướm bạc *Mussaenda* thuộc họ Cà phê (Rubiaceae), có khoảng 160 loài phân bố chủ yếu ở vùng nhiệt đới, cận nhiệt đới như Châu Phi, Châu Á, Đông Nam Á. Theo Phạm Hoàng Hộ, Việt Nam có 27 loài, một số loài được sử dụng làm thuốc. Các nghiên cứu cho thấy thành phần hóa học và hoạt tính sinh học tập trung vào các loài *M. pubescens*, *M. philippica*, *M. frondosa*, *M. macrophylla*, *M. arcuata*, *M. hirsutissima*, *M. macrophylla*. Hiện nay chưa có công trình công bố về loài Bướm bạc Sài gòn, *M. saigonensis*. Bài báo trình bày kết quả phân lập vài hợp chất từ phần trên mặt đất của loài Bướm bạc Sài gòn. Quá trình chiết được thực hiện bằng phương pháp ngâm dấm với ethanol, sau đó cô quay thu hồi dung môi, để có cao thô, chiết lỏng-lỏng cao này với dung môi có độ phân cực tăng dần, thu được các cao phân đoạn. Quá trình phân lập các hợp chất được thực hiện bằng phương pháp sắc ký cột silica gel pha thường. Cấu trúc hóa học được xác định dựa vào phổ 1D NMR (¹H, ¹³C NMR), 2D NMR (HSQC, HMBC), MS và kết hợp so sánh với tài liệu tham khảo. Sáu hợp chất tinh sạch được phân lập bao gồm: hai triterpenoid, 2 α , 3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (1), 3 β ,23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (2), hai hợp chất phenolic: coumaric acid (3), caffeic acid (4), và 02 hợp chất anthraquinone: aloe-emodin (5), 11-O- α -rhamnopyranosylaloe-emodin (6). Tất cả các hợp chất lần đầu tiên được phân lập từ loài *Mussaenda saigonensis*.

Từ khoá: Bướm bạc Sài gòn, xác định cấu trúc hóa học, terpenoid, phenolic, anthraquinone

GIỚI THIỆU

Chi Bướm bạc *Mussaenda* là một chi lớn, thuộc họ Cà phê (Rubiaceae), đã và đang được các nhà khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu. Nhiều loài thuộc chi Bướm bạc được sử dụng trong y học cổ truyền để làm thuốc giảm đau, trị ho, tê thấp, hen suyễn, tiêu chảy và trị rắn cắn¹⁻³. Một số loài trong chi này thể hiện nhiều hoạt tính quý báu như gây độc tế bào, bảo vệ gan, hạ sốt, giảm đau, diệt khuẩn, kháng sinh, chống oxy hóa, hạ đường huyết⁴⁻⁷. Mở rộng nghiên cứu về thành phần hóa học của chi *Mussaenda*, đã xác định được các nhóm hợp chất có hoạt tính sinh học như: monoterpene, triterpene, saponin triterpene, flavonoid, iridoid, hợp chất phenol^{8,9}... Bài báo này trình bày kết quả phân lập và xác định cấu trúc một số hợp chất từ phần trên mặt đất của cây Bướm bạc Sài gòn

VẬT LIỆU - PHƯƠNG PHÁP

Đối tượng nghiên cứu

Phần trên mặt đất của cây Bướm bạc Sài Gòn *Mussaenda saigonensis* được thu hái tại Vườn quốc gia Lò Gò-Xa Mát, tỉnh Tây Ninh vào tháng 10 năm 2020 và được định danh bởi TS. Đặng Văn Sơn, Viện Sinh

Học Nhiệt Đới. Mẫu sau khi thu hái, rửa sạch, loại bỏ phần hư hại, phơi khô, nghiền thành bột, ngâm chiết với ethanol ở nhiệt độ phòng.

Hóa chất và thiết bị

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân đo trên máy Bruker Avance 500 MHz, 600 MHz cho ¹H-NMR và 125 MHz, 150 MHz cho ¹³C-NMR. Phổ HRESIMS đo trên máy Sciex spectrometer (Modem X500R-QTOF). Sắc ký lớp mỏng GF₆₀F₂₅₄ tráng sẵn. Sắc ký cột với chất hấp phụ là silica gel pha thường (240-430 mesh). Các hóa chất dùng cho quá trình chiết và sắc ký là ethanol, methanol, *n*-hexane, dichloromethane, chloroform, ethyl acetate, acetone. Các vết trên bản mỏng được phát hiện bằng đèn tử ngoại hai bước sóng 254 nm và 365 nm, dung dịch H₂SO₄ 10% trong EtOH, nung nóng cho đến khi hiện vết.

Chiết xuất và phân lập hợp chất

Từ 8,0 kg mẫu, ngâm chiết với 40 lít EtOH 96% trong thời gian 48 h, quá trình lặp lại 3 lần. Toàn bộ dịch chiết cô quay áp suất kém, thu được cao EtOH (1.200 g). Phân tán cao vào nước cất, chiết lỏng-lỏng với các dung môi *n*-hexane, dichloromethane, EtOAc, thu

Trích dẫn bài báo này: Minh P N, Phát N T, Khiêm T H, Đạt B T, Hậu T V, Sơn D V, Trí M D. Thành phần hóa học của phần trên mặt đất cây Bướm bạc Sài Gòn *Mussaenda saigonensis*. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(4):2770-2775.

được các cao tương ứng *n*-hexane (70 g), CH₂Cl₂ (300 g), EtOAc (410 g) và H₂O (240 g). Cao CH₂Cl₂ (300 g) sắc ký cột (SKC) silica gel pha thường với hệ dung môi *n*-hexane : EtOAc (50:1; 30:1; 15: 1; 10:1; 5:1, 1:1, 100%), kiểm tra các vết giống nhau trên sắc ký lớp mỏng thu được 7 phân đoạn C1–C7. Phân đoạn C3 (35,0 g) SKC silica gel, giải ly với *n*-hexane : EtOAc (20:1, 10:1, 5:1, 1:1) thu được 4 phân đoạn (C3.1–4). Phân đoạn C3.3, SKC lặp lại nhiều lần hệ dung môi *n*-hexane : acetone (5:1) thu được hợp chất **1** (15 mg) và **2** (7 mg). Phân đoạn C4 (42,0 g) được SKC hệ dung môi *n*-hexane: acetone (8:1, 4:1, 2:1, 1:1, 100%) thu được 5 phân đoạn, ở phân đoạn C4.2, SKC silica gel hệ dung môi *n*-hexane : CHCl₃ (1:1) thu được hợp chất **3** (8,0 mg) và **4** (10,0 mg). Ở phân đoạn C4.3 thu được hợp chất **5** (6,0 mg) qua quá trình sắc ký cột với hệ dung môi CHCl₃ : methanol (10 : 1). Phân đoạn C6 (40,0 g) được SKC với hệ dung môi *n*-hexane: acetone (2:1, 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 100%) thu được 6 phân đoạn (C6.1–6). Phân đoạn C6.4 được SKC nhiều lần với hệ dung môi giải ly *n*-hexane : CHCl₃: MeOH (1:5:1) thu được hợp chất **6** (11,0 mg).

2 α ,3 β -Dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (1): HR-ESI-MS, *m/z* 471,3449 [M–H][–]. ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD, J tính bằng Hz): 1,12 (3H, s, H-23), 1,03 (3H, s, H-24), 1,19 (3H, s, H-25), 1,06 (3H, s, H-26), 1,29 (3H, s, H-27), 0,97 (3H, d; 6,6; H-29); 0,99 (3H, d; 6,6; H-30), 2,99 (1H, dd; 9,5; 3,5; H-3), 3,86 (1H, m, H-2), và 5,28 (1H, t; 3,5; H-12). ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 48,5 (C-1), 69,5 (C-2), 84,4 (C-3), 40,8 (C-4), 56,7 (C-5), 19,5 (C-6), 34,2 (C-7), 40,6 (C-8), 48,5 (C-9), 38,1 (C-10), 24,4 (C-11), 126,7 (C-12), 139,7 (C-13), 43,3 (C-14), 30,7 (C-15), 25,3 (C-16), 48,1 (C-17), 54,3 (C-18), 40,4 (C-19), 40,1 (C-20), 31,7 (C-21), 38,2 (C-22), 29,3 (C-23), 17,4 (C-24), 17,2 (C-25), 17,7 (C-26), 26,4 (C-27), 181,6 (C-28), 17,9 (C-29) và 21,5 (C-30).

3 β ,23-Dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (2): ¹H NMR (600 MHz, CD₃OD, J tính bằng Hz): 0,84 (3H, s, H-24), 0,87 (3H, s, H-25), 0,91 (3H, s, H-26), 1,19 (3H, s, H-27), 0,92 (3H, d; 6,6; H-29), 0,99 (3H, d; 6,6; H-30), 3,63 (1H, dd; 10,4; 4,8; H-3), 3,57 (1H, d; 10,8; H-23a), 3,33 (1H, m, H-23b), và 5,25 (1H, brs, H-12). ¹³C NMR (150 MHz, CD₃OD): 39,4 (C-1), 27,5 (C-2), 74,0 (C-3), 43,2 (C-4), 48,4 (C-5), 19,1 (C-6), 33,5 (C-7), 40,5 (C-8), 48,8 (C-9), 37,8 (C-10), 24,5 (C-11), 126,8 (C-12), 139,7 (C-13), 43,2 (C-14), 29,2 (C-15), 24,5 (C-16), 47,6 (C-17), 54,3 (C-18), 39,6 (C-19), 39,4 (C-20), 31,7 (C-21), 37,9 (C-22), 66,5 (C-23), 12,7 (C-24), 16,2 (C-25), 17,4 (C-26), 24,1 (C-27), 181,1 (C-28), 17,6 (C-29) và 21,5 (C-30).

Coumaric acid (3): HR-ESI-MS, *m/z* 165,0542 [M+H]⁺. ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, J tính bằng

Hz): 7,50 (2H, d; 8,0; H-2, H-6), 6,79 (2H, d; 8,0; H-3, H-5), 7,47 (1H, d; 16,0; H-7), 6,26 (1H, d; 16,0; H-8), ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): 125,3 (C-1), 129,8 (C-2, C-6), 115,7 (C-3, C-5), 122,4 (C-6), 159,4 (C-4), 143,7 (C-7), 115,7 (C-8) và 168,2 (C-9).

Caffeic acid (4): ¹H-NMR (500 MHz, acetone-*d*₆, J tính bằng Hz): 7,15 (1H, d; 2,0; H-2), 7,01 (1H, dd; 8,5; 2,0; H-6), 6,86 (1H, d; 8,0; H-5), 7,53 (1H, d; 16,0; H-7) và 6,24 (1H, d; 16,0; H-8). ¹³C-NMR (125 MHz, acetone-*d*₆): 127,6 (C-1), 116,3 (C-2), 145,8 (C-3), 148,7 (C-4), 115,0 (C-5), 122,3 (C-6), 146,3 (C-7), 115,8 (C-8) và 168,1 (C-9).

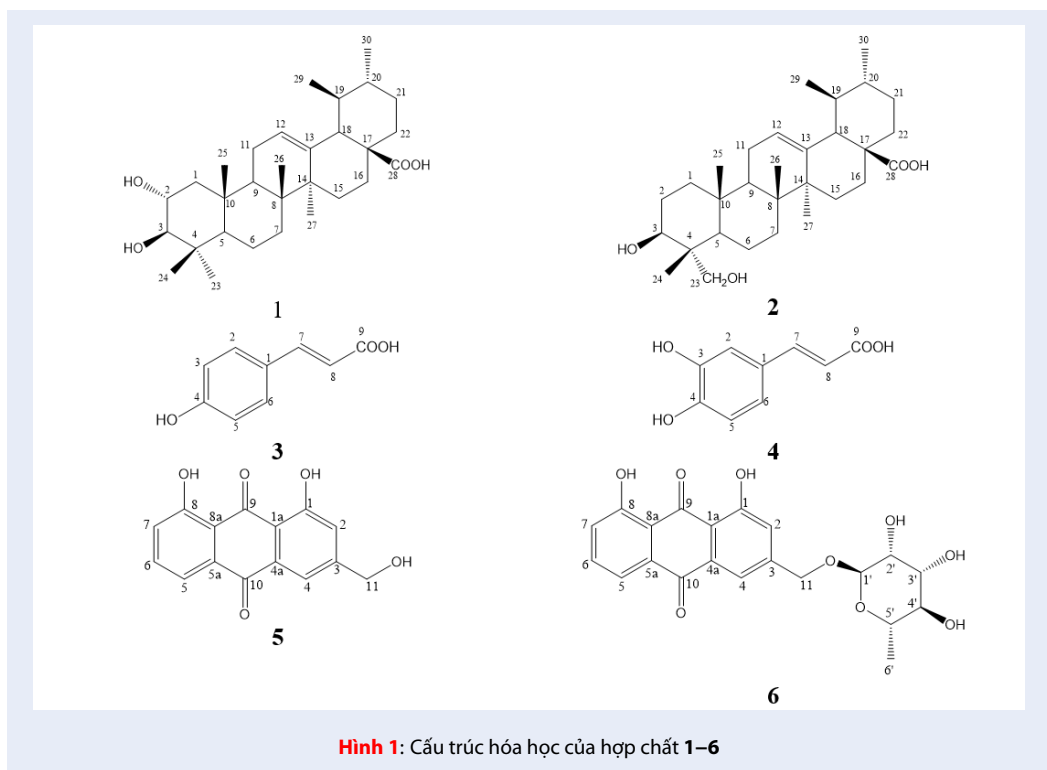
Aloe-emodin(5): HR-ESI-MS, *m/z*: 269,0451 [M–H][–]. ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, J tính bằng Hz): 7,35 (1H, brs, H-2), 7,80 (1H, brs, H-4), 7,85 (1H, dd; 7,5; 1,0; H-5), 7,68 (1H, t; 8,5; H-6), 7,31 (1H, dd; 8,5; 1,0; H-7), và 4,83 (2H, s, H-11). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ_C 163,0 (C-1), 121,4 (C-2), 151,6 (C-3), 117,5 (C-4), 120,1(C-5), 137,1 (C-6), 124,7 (C-7), 162,6 (C-8), 192,7 (C-9), 181,7 (C-10), 64,1 (C-11), 114,9 (C-1a), 133,6 (C-4a), 133,8 (C-4a) và 116,0 (C-8a).

11-O- α -Rhamnopyranosylaloe-emodin (6): HR-ESI-MS, *m/z*: 415,1040 [M–H][–]. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, J tính bằng Hz): 7,33 (1H, brs, H-2), 7,69 (1H, brs, H-4), 7,73 (1H, d; 7,5; H-5), 7,82 (1H, t; 8,0; H-6), 7,40 (1H, d; 7,5; H-7), 4,62 (1H, d; 15,5; H-11a); 4,72 (1H, d; 10,5; H-11b), 4,71 (1H, d; 1,5; H-1'), 3,73 (1H, d; 3,0; H-2'), 3,53 (1H, m, H-3'), 3 β ,23 (1H, m, H-4'), 3,44 (1H, m, H-5'), 1,15 (d; 6,5; H-6'), 11,95 (1-OH) và 11,94 (8-OH). ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz): δ_C 163,1 (C-1), 121,8 (C-2), 149,0 (C-3), 117,7 (C-4), 119,3 (C-5), 137,5 (C-6), 124,5 (C-7), 161,3 (C-8), 192,0 (C-9), 181,4 (C-10), 66,9 (C-11), 115,0 (C-1a), 133,4 (C-4a), 133,4 (C-4a), 116,0 (C-8a), 99,9 (C-1'), 70,4 (C-2'), 70,7 (C-3'), 71,8 (C-4'), 68,9 (C-5') và 17,8 (C-6').

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Từ cao dichloromethane phân trên mặt đất của cây Bướm bạc Sài gòn đã phân lập và xác định cấu trúc hóa học của sáu hợp chất, 2 α ,3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (**1**), 3 β ,23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (**2**), coumaric acid (**3**), caffeic acid (**4**), aloe-emodin (**5**) và 11-O- α -rhamnopyranosylaloe-emodin (**6**) (Hình 1).

Hợp chất 1: bột màu trắng. Phổ ¹H-NMR (600 MHz, CD₃OD, δ ppm) của hợp chất **1** cho các tín hiệu cộng hưởng của 02 proton oxymethine ở δ_H 2,99 (1H, dd; 9,5; 3,5 Hz, H-3), 3,86 (1H, m, H-2), 1 proton olefin tại δ_H 5,28 (1H, t; 3,5 Hz, H-12), tín hiệu của 7 nhóm methyl gồm 05 nhóm dạng singlet ở δ_H 1,12 (3H, s, H-23), 1,03 (3H, s, H-24), 1,19 (3H, s, H-25), 1,06 (3H,



Hình 1: Cấu trúc hóa học của hợp chất 1–6

s, H-26), 1,29 (3H, s, H-27), và 02 nhóm dạng doublet tại δ_H 0,97 (3H, d; 6,6 Hz, H-29), 0,99 (3H, d; 6,6 Hz, H-30), ngoài ra các nhóm methine và methylene cộng hưởng trong vùng 0,78–2,26 ppm. Phổ ^{13}C -NMR kết hợp phổ HSQC cho thấy hợp chất 1 có 30 carbon tương ứng với 7 nhóm methyl δ_C 29,3 (C-23), 17,4 (C-24), 17,2 (C-25), 17,7 (C-26), 26,4 (C-27), 17,9 (C-29), 21,5 (C-30), 8 nhóm methylene, 7 nhóm methine và 5 carbon bậc bốn và hai carbon olefin tại δ_C 126,7 (C-12), 139,7 (C-13) và một nhóm carboxylic acid tại δ_C 181,6 (C-28). Từ dữ liệu phổ dự đoán hợp chất 1 triterpene có khung usan-12-ene mang một liên kết đôi, 2 nhóm -OH và 1 nhóm -COOH.

Phân tích tương tác xa HMBC cho thấy proton methyl tại δ_H 1,12 (3H, s, H-23) và δ_H 1,03 (3H, s, H-24) cùng cho tương tác carbon tại δ_C 40,8 (C-4), 84,4 (C-3), 56,5 (C-5), ngoài ra proton tại δ_H 2,99 (1H, dd; 9,5; 3,5 Hz, H-3) cho tương tác δ_C 69,5 (C-2) cũng như proton ở δ_H 3,86 (1H, m, H-2) tương tác C-3. Do vậy 2 nhóm methyl cùng gắn vào C-4 và 2 nhóm -OH nối vào C-2, C-3. Tương quan HMBC còn cho thấy H-29 tương tác C-18, C-19, C-20; H-30 với carbon C-19 và C-20, nên hai nhóm methyl này lần lượt gắn vào C-19 và C-20 của khung. Ngoài ra trên phổ HMBC cho thấy có sự tương tác của các proton nhóm methyl tại δ_H 1,29 (3H, s, H-27) với δ_C 40,4 (C-8), 139,7 (C-13), 43,3 (C-14); tín hiệu tại δ_H 1,06 (3H, s,

H-26) với δ_C 40,4 (C-8), 48,5 (C-9), 43,3 (C-14); proton tại δ_H 1,19 (3H, s, H-25) cho tương tác với các carbon tại δ_C 55,2 (C-5); 47,9 (C-9), 37,0 (C-10), nên lần lượt 03 nhóm methyl này nối vào C-14, C-8 và C-10, vị trí nối đôi ở C-12/C-13 tương ứng, các tương tác xa được trình bày ở Hình 2. Mặt khác phổ HRES-IMS của 1 cho mũi ion phân tử giả tại m/z : 471,3449 $[\text{M}-\text{H}]^-$ tương ứng với công thức phân tử $\text{C}_{30}\text{H}_{47}\text{O}_4$. So sánh các số liệu phổ của hợp chất 1 với các giá trị phổ của $2\alpha, 3\beta$ -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid¹⁰ cho thấy có sự tương đồng. Do đó đề nghị hợp chất 1 là $2\alpha, 3\beta$ -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid.

Hợp chất 2: bột màu trắng. Dữ liệu phổ ^1H và ^{13}C -NMR của 2 tương tự như 1, tuy nhiên ở 2 bị mất tín hiệu của một nhóm oxymethine ở δ_H 3,86 (1H, m, H-2) / δ_C 69,5 (C-2) và hợp chất 2 có sự hiện diện của nhóm oxymethylene ở δ_H 3,57 (1H, d; 10,8 Hz, H-23a), 3,33 (1H, m, H-23b) / δ_C 66,5 (C-23) thay vì nhóm methyl như trong 1. Phân tích phổ HMBC cho thấy proton ở δ_H 3,57 (1H, d; 10,8 Hz, H-23a), 3,33 (1H, m, H-23b) tương tác với C-3, C-4, C-24 cũng như proton H-3 tương tác với C-23, C-24 giúp xác định nhóm hydroxy gắn vào C-3 và C-23. So sánh với tài liệu¹⁰, cho thấy hợp chất 2 là $3\beta, 23$ -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid.

Hợp chất 3: bột màu trắng ngà.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) của hợp chất 3 cho thấy tín hiệu proton của nhóm methine vòng thơm có cường độ gấp đôi so với các tín hiệu khác tại δ_H 7,50 (2H, d; 8,0 Hz, H-2, H-6), 6,79 (2H, d; 8,0 Hz, H-3, H-5), như vậy vòng thơm có tính đối xứng, ngoài ra còn có 2 tín hiệu proton có cấu hình E ở δ_H 7,47 (1H, d; 16,0 Hz, H-7), 6,26 (1H; d; 16,0 Hz, H-8). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ và HSQC cho thấy hợp chất có 7 carbon, trong đó 2 tín hiệu có cường độ gấp đôi, gồm có 1 tín hiệu carbon carbonyl tại δ_C 168,2 (C-9), 4 tín hiệu carbon olefin vòng thơm tại δ_C 129,8 (C-2, C-6), 115,7 (C-3, C-5), cặp tín hiệu carbon olefin tại δ_C 143,7 (C-7) và 115,7 (C-8) và 2 carbon thơm tứ cấp tại δ_C 125,3 (C-1), 159,4 (C-4). Từ dữ liệu phổ cho thấy hợp chất 3 là dẫn xuất của vòng benzene thế 1,4. Phân tích tương tác xa HMBC cho thấy proton tại δ_H 7,50 (2H, d; 8,0 Hz; H-2, H-6) cho tương tác với carbon olefin tại δ_C 143,7 (C-7) và carbon bậc 4 mang oxygen ở δ_C 159,4 (C-4), ngoài ra proton tại δ_H 6,79 (2H, d; 8,0 Hz; H-3, H-5) cho tương tác với 2 carbon bậc 4 ở δ_C 125,3 (C-1), 159,4 (C-4). Mặt khác tín hiệu proton có cấu hình E ở δ_H 7,47 (1H; d; 16,0 Hz, H-7), 6,26 (1H, d; 16,0 Hz, H-8) cho tương tác carbon bậc 4 vòng thơm tại δ_C 125,3 (C-1) cũng như carbon carbonyl ở δ_C 168,2 (C-9). So sánh các số liệu phổ NMR của hợp chất 3 với hợp chất 4-hydroxycinnamic acid¹¹, thấy có sự tương đồng nên đề nghị 3 là 4-hydroxycinnamic acid (coumaric acid).

Hợp chất 4: bột màu trắng ngà. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6) của hợp chất 4 cho thấy có 3 tín hiệu proton của nhóm methine vòng thơm hệ ABX tại δ_H 7,15 (1H, d; 2,0 Hz, H-2), 7,01 (1H, dd; 8,5; 2,0 Hz, H-6), 6,86 (1H, d; 8,0 Hz, H-5) và 2 tín hiệu proton có cấu hình E ở δ_H 7,53 (1H, d; 16,0 Hz, H-7) và 6,24 (1H, d; 16,0 Hz, H-8). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6) cho thấy hợp chất có 9 carbon, trong đó có 1 carbon nhóm carbonyl tại δ_C 168,1 (C-9), 3 tín hiệu của carbon olefin vòng thơm tại δ_C 116,3 (C-2), 115,0 (C-5), 122,3 (C-6); cặp tín hiệu carbon olefin tại δ_C 146,3 (C-7) và 115,8 (C-8) và 3 tín hiệu của carbon tứ cấp tại δ_C 127,6 (C-1), 145,8 (C-3), 148,7 (C-4). Dữ liệu phổ của 4 gần giống hợp chất 3, tuy nhiên tín hiệu trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của 3 thuộc loại hệ AA' của vòng benzene thế 1,4. Trong khi đó hợp chất 4 thuộc hệ ABX của vòng benzene thế 1,2,4. So sánh dữ liệu phổ NMR của hợp chất 4 với 3,4-dihydroxycinnamic acid¹² cho thấy có sự tương đồng, vậy hợp chất 4 là 3,4-dihydroxycinnamic acid (caffeic acid).

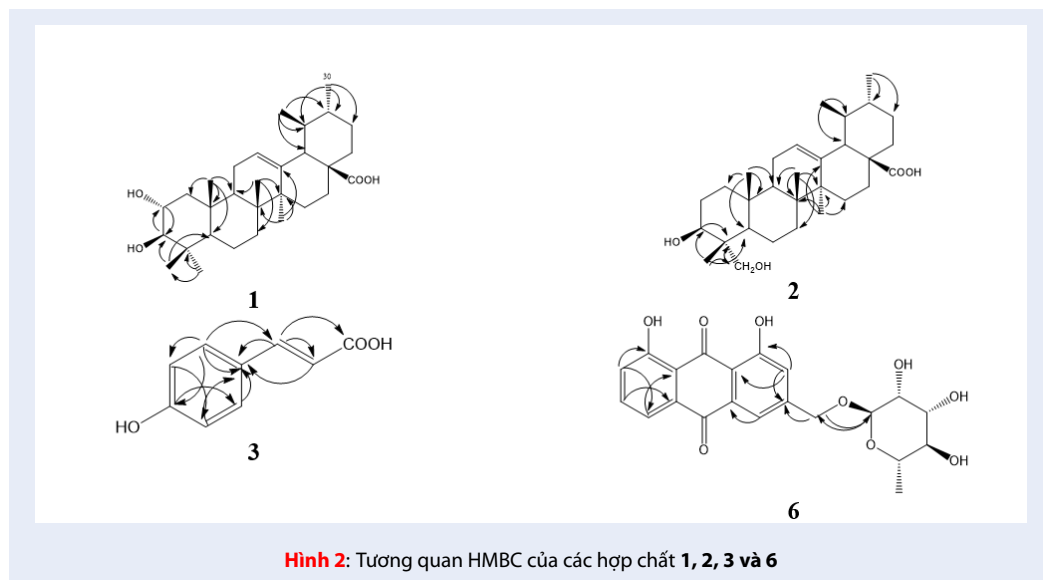
Hợp chất 5: bột màu vàng. Phổ HRESIMS của 5 cho ion phân tử giả ở m/z 269,0451 $[\text{M-H}]^-$ tương ứng với công thức phân tử là $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Phổ $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) cho thấy sự hiện diện của

5 proton vòng thơm δ_H 7,68 (1H, t; 8,5 Hz, H-6), 7,85 (1H, dd; 8,5; 1,0 Hz, H-5), 7,31 (1H, dd; 8,5; 1,0 Hz, H-7), 7,80 (1H, s, H-4), 7,35 (1H, s, H-2), 2 tín hiệu singlet của 2 proton nhóm -OH kiềm nổi tại δ_H 12,0 (1H, s, 1-OH), δ_H 12,01 (1H, s, 8-OH), 2 proton nhóm oxymethylene tại δ_H 4,83 (2H, s, H-11). Phổ $^{13}\text{C-NMR}$ cho các tín hiệu 14 carbon gồm hai carbon tứ cấp vòng thơm mang oxygen δ_C 163,0 và 162,6 (C-1, C-8), năm carbon tứ cấp vòng thơm δ_C 151,6; 133,8; 133,7; 116,0; 114,9 (C-3, C-5a, C-4a, C-8a và C-1a), năm carbon methine vòng thơm δ_C 137,1; 124,7; 121,4; 120,1; 117,5 (C-6, C-7, C-2, C-5 và C-4), hai carbon carbonyl δ_C 192,7, 181,7 (C-9, C-10), ngoài ra còn có một carbon oxymethylene ở δ_C 64,1 (C-11). Từ dữ liệu phổ cho thấy hợp chất 5 có khung căn bản là anthraquinone. So sánh dữ liệu phổ với tài liệu¹³, cho thấy có sự tương đồng. Vậy hợp chất 5 được đề nghị là aloe-emodin.

Hợp chất 6: bột màu vàng. Phổ HRESIMS cho ion phân tử giả ở m/z 415,1040 $[\text{M-H}]^-$ tương ứng công thức phân tử là $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của hợp chất 6 có phần aglycon hoàn toàn giống với hợp chất 5 là alo-emodin, ở hợp chất 6 còn có thêm các tín hiệu của một đơn vị đường gồm carbon anomer ở δ_C 99,9 (C-1'), bốn nhóm oxymethine tại δ_C 68,8; 70,3; 70,7; 71,8 (C-5', C-2', C-3', C-4') cùng nhóm methyl tại δ_C 17,8 (C-6') trên phổ $^{13}\text{C-NMR}$, cũng như proton anomer ở δ_H 4,71 (1H, d; 1,5 Hz) và proton methyl tại δ_H 1,15 (d; 6,5 Hz, H-6'), cùng tín hiệu nhóm oxymethine của phân tử đường trong vùng 3,33–3,73 ppm trên phổ $^1\text{H-NMR}$. Phân tử đường được nối vào C-11 của khung thông qua tương quan của proton anomer ở δ_H 4,71 (1H, d; 1,5 Hz) với carbon oxymethylene ở δ_C 66,9. Cấu hình α của phần đường rhamnose được xác định thông qua hằng số ghép xác định $J = 1,5$ Hz giữa H-1' và H-2'. Từ dữ liệu phổ so sánh với tài liệu¹⁴, hợp chất 6 được xác định là 11-O- α -rhamnopyranosylaloe-emodin.

KẾT LUẬN

Từ cao dichloromethane phần trên mặt đất của cây Bướm bạc Sài Gòn đã phân lập và xác định cấu trúc hóa học 6 hợp chất gồm 2 α , 3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (1), 3 β , 23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (2), coumaric acid (3), caffeic acid (4), aloe-emodin (5) và 11-O- α -rhamnopyranosylaloe-emodin (6). Cấu trúc hóa học của các hợp chất được xác định dựa vào phổ NMR, HR-MS và so sánh tài liệu tham khảo. Trong đó tất cả các hợp chất lần đầu tiên được phân lập từ loài *Mussaenda saigonensis*.



LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.01-2018.353.

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

br: Broad

d: Doublet

dd: Doublet of doublets

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HRESIMS: High Resolution ElectroSpray Ionisation Mass Spectrometry

HSQC: Heteronuclear Single Quantum Correlation

m: Multiplet

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

s: Singlet

t: Triplet

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả tuyên bố không có xung đột lợi ích

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Bùi Trọng Đạt, Đặng Văn Sơn, Tấn Văn Hậu, thu thập mẫu cây, thực hiện các thí nghiệm, chiết tách, phân lập hợp chất. Phan Nhật Minh, Nguyễn Tấn Phát, Trần Huy Khiêm xử lý các dữ liệu phổ, viết bản thảo. Mai Đình Trị góp thảo luận các kết quả nghiên cứu và hoàn chỉnh bản thảo. Tất cả các giả đã đọc và chấp nhận bản thảo cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chantaranothai P. A synopsis of *Mussaenda* L. (Rubiaceae) in Thailand. *Thai For Bull.* 2015;43:51-65.

2. Hộ PH. Cây cỏ Việt Nam, Quyển III, NXB: Nhà xuất bản Trẻ, 2000;.

3. Chi VV. The dictionary of Vietnamese medicinal plants, Hanoi Medicine. Hanoi, Vietnam; 1999;.

4. Gunasekaran S, Sundaramoorthy M, Sathivelu, S, Arunachalam. Review Article The genus *Mussaenda*: A phytopharmacological review. *J Chem Pharm Res.* 2015;7(7):1037-42;.

5. Vidyalakshmi KS, Vasanthi HR, Rajamanickam GV. Ethnobotany, phytochemistry and pharmacology of *Mussaenda* species (Rubiaceae). *Ethnobot Leaflet.* 2008;12:469-75;.

6. Zhao W, Xu J, Qin G, Xu R, Wu H, Weng G. New triterpenoid saponins from *Mussaenda pubescens*. *J Nat Prod.* 1994;57(12):1613-8;PMID: 7714529. Available from: <https://doi.org/10.1021/np50114a001>.

7. Chowdhury M, Alam M, Chowdhury S, Biozid M, Faruk M, Mazumdar M et al. Evaluation of ex-vivo antiarthritic, anti-inflammatory, anticancerous and thrombolytic activities of *Mussaenda roxburghii* leaf. *Eur J Med Plants.* 2015;10:1-7; Available from: <https://doi.org/10.9734/EJMP/2015/20483>.

8. Kim NC, Desjardins AE, Wu CD, Kinghorn AD. Activity of triterpenoid glycosides from the root bark of *Mussaenda macrophylla* against two oral pathogens. *J Nat Prod.* 1999;62(10):1379-84;PMID: 10543897. Available from: <https://doi.org/10.1021/np9901579>.

9. Mohamed SM, Bachkeet EY, Bayoumi SA, Jain S, Cutler SJ, Tekwani BL et al. Potent antitrypanosomal triterpenoid saponins from *Mussaenda luteola*. *Fitoterapia.* 2015;107:114-21;PMID: 26524249. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.fitote.2015.10.011>.

10. Chen M, Zhang Zx, He Xiangjiu, Substrate specificity for the 2-hydroxylation of ursolic acid by *Alternaria alternata* and the antitumor activities of those metabolites. *Yihai Wang, Limin Xiang. J Mol Cat B Enzym.* 2012;83:51-6; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.07.005>.

11. Min B-S, Youn UJ, Bae KH. Cytotoxic compounds from the stem bark of *Magnolia obovata*. *Nat Prod Sci.* 2008;14(2):90-4;.

12. Hoeneisen M, Alarcón J, Aqueveque P, Bittner M, Becerra J, Silva M et al. New caffeic acid esters from *Plazia daphnoides*. *Z Naturforsch C J Biosci.* 2003;58(1-2):39-41;PMID: 12622223. Available from: <https://doi.org/10.1515/znc-2003-1-206>.

13. Kurizaki A, Watanabe T, Devkota HariP. Chemical constituents from the flowers of *Aloe arborescens*. *Nat Prod Commun.* 2019;14(5):1-4; Available from: <https://doi.org/10.1177/1934578X19844135>.

14. Zhang S, Xuan L. New phenolic constituents from the stems of *Spatholobus suberectus*. *Helv Chim Acta.* 2006;89(6):1241-5; Available from: <https://doi.org/10.1002/hlca.200690121>.

Chemical constituents from aerial parts of *Mussaenda saigonensis*

Phan Nhat Minh^{1,2}, Nguyen Tan Phat^{1,2}, Tran Huy Khiem^{1,2}, Bui Trong Đạt^{1,2}, Tan Van Hau³, Dang Van Son^{1,4}, Mai Dinh Tri^{1,2,*}

ABSTRACT

The genus *Mussaenda*, belonging to the family Rubiaceae, comprising approximately 160 species, widely distributed in tropical and subtropical regions including Africa, Asia and Southeast Asia. 27 species were found in Viet Nam and several of them are used in folk medicine. An extensive survey of literature on phytochemicals and biological activities of *Mussaenda* indicated that most of the studies were on *M. pubescens*, *M. macrophylla*, *M. frondosa*, *M. hirsutissima*, *M. arcuata*. There are no report on the chemical and biological data of the *Mussaenda saigonensis*. This paper reported the results of the isolation of some compounds from aerial parts of *M. saigonensis*. The dried powder of *M. saigonensis* aerial parts was exhaustively extracted with ethanol at room temperature to give the crude extract after evaporation of the solvent. This extract was applied to liquid–liquid partition procedure and successively afford different polar extracts. Compound isolation was performed using column chromatography on silica gel. Chemical structures were elucidated by 1D, 2D-NMR, MS spectra and compared with the literature published data. Six compounds were isolated, including two triterpenoids, 2α , 3β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (**1**), 3β ,23-dihydroxyurs-12-en-28-oic acid (**2**), two phenolics, coumaric acid (**3**), caffeic acid (**4**) and two anthraquinone, aloe-emodin (**5**) and 11-O- α -rhamnopyranosylaloe-emodin (**6**). All compounds were the first reported for *Mussaenda saigonensis*.

Key words: *Mussaenda saigonensis*, chemical structure determination, triterpenoid, phenolic, anthraquinone

¹Graduate University of Science and Technology, Viet Nam Academy of Science and Technology,

²Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

³Ho Chi minh City University of Food Industry

⁴Institute of Tropical Biology, Vietnam Academy of Science and Technology

Correspondence

Mai Dinh Tri, Graduate University of Science and Technology, Viet Nam Academy of Science and Technology,

Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Email: maindhtri@gmail.com

History

- Received: 01-4-2023
- Accepted: 09-10-2023
- Published Online: 31-12-2023

DOI :

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i4.1276>



Cite this article : Minh P N, Phat N T, Khiem T H, Đạt B T, Hau T V, Son D V, Tri M D. **Chemical constituents from aerial parts of *Mussaenda saigonensis*.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.* 2023; 7(4):2770-2775.